



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 36 34 106.1
②② Anmeldetag: 7. 10. 86
②③ Offenlegungstag: 21. 4. 88

Behörden: Patentamt

DE 3634 106 A 1

⑦① Anmelder:
Krupp Stahl AG, 4630 Bochum, DE

⑦④ Vertreter:
Cohausz, W., Dipl.-Ing.; Knauf, R., Dipl.-Ing.;
Cohausz, H., Dipl.-Ing.; Werner, D., Dipl.-Ing.;
Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
4000 Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Berve, Jürgen, Dipl.-Ing., 4630 Bochum, DE; Graetz,
Harald, Dipl.-Ing., 6340 Dillenburg, DE; Guntermann,
Bernhard, Ing.(grad.), 5490 Lennestadt, DE;
Hirschfeld, Dieter, Dr.rer.nat., 4300 Essen, DE

⑤④ Verwendung des bei der Beizsäurerückgewinnung anfallenden Rückstandes und Verfahren zur Herstellung eines additiven Schlackenbildners

Bei der Beizsäurerückgewinnung aus einer mit Metallsalzen beladenen Salpetersäure und Flußsäure enthaltenden Beizflüssigkeit fällt durch Entzug von Wasser und Säure ein aus Metallsalzen bestehender fester Rückstand an, der als fluorhaltige Komponente bei der Herstellung eines Schlackenbildners für die Stahlerzeugung, dessen zweite Herstellungskomponente eine sauerstoffhaltige Calciumverbindung ist, verwendet wird.

Vorzugsweise wird der feuchte feste Rückstand mit gebranntem Kalk zum additiven Schlackenbildner vermischt.

DE 3634 106 A 1

1. Verwendung des bei der Beizsäurerückgewinnung aus einer mit Metallsalzen, im wesentlichen des Eisens, beladenen Salpetersäure und Flußsäure enthaltenden Beizflüssigkeit durch einen Entzug von Wasser und Säure anfallenden festen Rückstandes als fluorhaltige Komponente bei der Herstellung eines additiven Schlackenbildners für die Stahlerzeugung, dessen zweite Herstellungskomponente eine sauerstoffhaltige Calciumverbindung enthält.
2. Verfahren zur Herstellung eines Calcium und Fluor enthaltenden additiven Schlackenbildners für die Stahlerzeugung, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Beizsäurerückgewinnung aus einer mit Metallsalzen, im wesentlichen des Eisens, beladenen Salpetersäure und Flußsäure enthaltenden Beizflüssigkeit nach Entzug von Wasser und Säure anfallende feste Rückstand mit einer sauerstoffhaltigen Calciumverbindung vermischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem zum Entzug von Wasser und Säure die Beizflüssigkeit einer Destillation und der so konzentrierte Beizflüssigkeitsrest nach Abkühlen einer Filtration unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Filtration anfallende Rückstand in feuchtem Zustand mit gebranntem Kalk vermischt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches während des Mischens auf einen Wert um 5% und darunter eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen unter ständiger Auflockerung des Mischgutes und unter Aufrechterhaltung eines Unterdruckes in einem — im Verhältnis zur Mischgutmenge — großzügig bemessenen Mischraum erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf die Trockensubstanz des festen Rückstandes die 0,5 bis 1,5fache Menge an gebranntem Kalk zugemischt wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung des bei der Beizsäurerückgewinnung aus einer mit Metallsalzen, im wesentlichen des Eisens, beladenen Salpetersäure und Flußsäure enthaltenden Beizflüssigkeit durch einen Entzug von Wasser und Säure anfallenden festen Rückstandes.

Die Erfindung geht dabei von einem bekannten Verfahren zur Säurerückgewinnung aus, bei dem die mit Metallsalzen beladene Mischsäure aus Flußsäure und Salpetersäure dem Beizkreislauf entnommen und zunächst durch Destillation konzentriert wird. Beim Abkühlen der konzentrierten Beizflüssigkeit kristallisiert der größte Teil der ursprünglich in der beladenen Beizflüssigkeit enthaltenen Metalle als Salze aus. In einer anschließenden Filtration erfolgt dann ein weiterer Entzug von Wasser und Säure. Das noch Reste von Metallsalzen enthaltende Filtrat und das Destillat können in den Beizsäurekreislauf zurückgeführt werden.

Der Filtrerrückstand könnte, wie bekannt, durch Rösten in Metalloxide und wertvolle Flußsäure umgesetzt werden, wobei dann aber wieder, insbesondere zur Beseitigung der beim Rösten anfallenden nitrosen Gase,

aufwendige Maßnahmen erforderlich wären.

Ein anderes durch die DE-PS 23 27 965 bekanntes Verfahren zur Neutralisation und Aufbereitung von verbrauchten salpeter- und flußsauren Beizen der metallverarbeitenden Industrie, die Eisen-, Chrom- und Nickelionen sowie ggf. Ionen der sonstigen Legierungselemente von Edelstählen enthalten, sieht eine Neutralisation durch Ammoniak und Zusatz von Aluminiumnitrat vor, wobei unter anderem Ammoniumaluminiumhexafluorid entsteht, welches als Flußmittel bei der Schmelzflußelektrolyse zur Herstellung von Aluminium dienen sollte. Daneben entstehen Eisen- und andere Metallhydroxide, die nach dem Glühen in der Metallindustrie ohne weiteres wieder verwendet werden können. Dieses Neutralisations- und Aufbereitungsverfahren konnte sich jedoch in der Praxis nicht durchsetzen.

Schließlich ist es auch bekannt, die Neutralisation von Altsäure mit $\text{Ca}(\text{CH}_3)_2$ vorzunehmen und einen Dickschlamm zu erzeugen, der schließlich verkippt werden muß.

Die heute in der Praxis üblichen Verfahren führen in der Regel zu relativ großen Mengen von zwar umweltneutralen, aber zu deponierenden Produkten und erfordern demgemäß entsprechenden Deponieraum.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen umweltfreundlichen wirtschaftlichen Weg aus den aufgezeigten Problemen zu finden, nämlich den Rückstand aus dem eingangs geschilderten Beizsäurerückgewinnungsprozeß einer nützlichen Verwendung zuzuführen, bzw. diesen Rückstand einem nützlichen Verwendungszweck entsprechend weiterzuverarbeiten.

Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, den Rückstand aus dem im Patentanspruch 1 beschriebenen Säurerückgewinnungsprozeß als fluorhaltige Komponente bei der Herstellung eines additiven Schlackenbildners für die Stahlerzeugung zu verwenden, dessen zweite Herstellungskomponente eine sauerstoffhaltige Calciumverbindung ist.

Erfindungsgemäß wird weiterhin gemäß Patentanspruch 2 ein Verfahren zur Herstellung eines Calcium und Fluor enthaltenden additiven Schlackenbildners für die Stahlerzeugung vorgeschlagen, bei dem der aus der Beizsäurerückgewinnung anfallende feste Rückstand mit einer sauerstoffhaltigen Calciumverbindung vermischt wird.

Die Erfindung führt auf kurzem Wege zu einem in der Stahlerstellung einsetzbaren festen Produkt und überführt letztlich die metallsalzhaltigen Rückstände aus der Beizsäureaufbereitung in den Schmelzprozeß ein. Erst in der heißen Schlacke des Stahlherstellungsprozesses wird der additive, d.h., mit anderen Schlackenbildnern zusammen eingesetzte Schlackenbildner, einer hohen thermischen Belastung ausgesetzt, so daß dadurch entstehende Stäube oder gasförmige Bestandteile aus dem Schlackenbildner über die Gasreinigungsanlage des Stahlherstellungsprozesses erfaßt werden können.

Verfahrenstechnisch von Bedeutung ist die Wirkung des additiven Schlackenbildners als Flußmittel, d.h., als Zusatz zur Absenkung der Viskosität der Schlacke. Weiterhin werden über den additiven Schlackenbildner Metallverbindungen und somit hauptsächlich Eisen, aber auch Chrom, in den metallurgischen Prozeß eingebracht und damit einer Verwertung zugeführt.

Eine vorteilhafte Energiebilanz weist das bevorzugte Verfahren nach Patentanspruch 3 auf, welches an das bekannte Beizsäurerückgewinnungsverfahren anschließt, bei dem die Metallsalze als Filtrerrückstand anfallen. Es zeichnet sich dadurch aus, daß der bei der

Filtration anfallende Rückstand in feuchtem Zustand mit gebranntem Kalk vermischt wird. Bei diesem Mischvorgang findet eine Neutralisation statt; er verläuft unter Wärmeentwicklung und gestattet es, daß entsprechend Patentanspruch 4 der Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches während des Mischens auf einen Wert um 5% und darunter eingestellt werden kann. Zweckmäßigerweise soll dieses Mischen unter ständiger Auflockerung des Mischgutes und unter Aufrechterhaltung eines Unterdruckes, beispielsweise durch eine Absaugung, in einem, im Verhältnis zur Mischgutmenge, großzügig bemessenen Mischraum erfolgen, wie in Patentanspruch 5 niedergelegt. Nach Anspruch 6 ist vorgesehen, daß der Rückstand der Filtration bezogen auf seinen Feststoffanteil mit etwa der 0,5 bis 1,5fachen Menge an gebranntem Kalk vermischt wird.

Die Erfindung erlaubt auch einen kontinuierlichen Betrieb der Beizsäureaufbereitung, indem dem Beizkreislauf ständig eine Teilmenge an Beizflüssigkeit entzogen und der Aufbereitung unterworfen wird. Selbstverständlich muß die über das Destillat und das Filtrat zurückgeführte Säure nachgeschärft und die über die Metallsalze verbrauchte Mischsäure im Beizkreislauf wieder ergänzt werden.

In einer Anlage zum Beizen von Edelstahlbändern wird das Beizbad neben Wasser etwa folgende Bestandteile enthalten können:

HNO ₃	200 g/l	
HF (frei)	ca. 30 g/l	30
HF (gebunden)	ca. 40 g/l	
Metalle	40 g/l (im wesentlichen Fe)	

Mit einer derartigen Beizbadzusammensetzung sind noch einwandfreie Beizergebnisse zu erzielen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich 90% der freien Flußsäure und 90% der Salpetersäure zurückgewinnen. Der Rest an Mischsäure im Filterrückstand wird bei dem Verfahren gemäß Anspruch 3 durch die Zugabe von gebranntem Kalk neutralisiert.

Beim Mischen eines feuchten Filterrückstandes aus der Beizsäureaufbereitung, der etwa 30% Fe, 32% F, 2% Cr und gut 2% Nitrat enthielt mit der 0,6fachen Menge an gebranntem Kalk (CaO) wurde ein additiver Schlackenbildner erzeugt, der 20% Fe, 22% F, 1,5% Cr, 33% Ca und 0,2% Nitrat enthielt. Allein unter Ausnutzung der beim Mischen entstehenden Wärme konnte der Gehalt an freiem Wasser auf 3% gesenkt werden.

Der so getrocknete additive Schlackenbildner ist mit beispielsweise feinem Kalk als weiterem Schlackenbildner vermischt oder diesem dosiert zugesetzt, pneumatisch transportierbar und kann damit auch über eine Blaslanze dem metallurgischen Prozeß zugeführt werden.

Es ist weiterhin vorgesehen, in den Fällen, in denen ein Wandern des Chroms von dem additiven Schlackenbildner in die Schmelze erwünscht ist oder nicht stört, den additiven Schlackenbildner in Verbindung mit einem CaC₂-CaO-Kristallgemenge mit teilweise hydratisiertem CaO einzusetzen.

Derartige Kristallgemenge sind als Mittel zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von Stahl- und Roheisenschmelzen, durch die DE-PS 30 08 950 bekannt und haben sich in der Praxis bewährt.

In der Regel wird das mengenmäßige Verhältnis des additiven Schlackenbildners zum weiteren Schlackenbildner auf 1 : 3 bis 1 : 10 einzustellen sein.

- Leerseite -